



【既報】報文：環境化学 Vol.14, No.3, pp.613-623, 2004

## 排ガス中ダイオキシン類捕集用ダイオアナ®フィルタの有効性評価

濱田 典明, 中村 裕史, 本田 克久

三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所 (〒799-2430 愛媛県松山市北条辻 864-1)

## Validity Evaluation of the DiOANA® Filter for Sampling of PCDDs, PCDFs and Coplanar PCBs in Flue Gas.

Noriaki HAMADA, Hirofumi NAKAMURA, Katsuhisa HONDA

Miura Institute of Environmental Science, MIURA Co., Ltd. (864-1, Hojo Tsuji, Matsuyama Ehime, 799-2430)

### Summary

Validity and limit for the sampling of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs in the flue gases using the DiOANA® filter were evaluated on basis of the five criteria required for the Japanese Industrial Standard method (JIS K 0311). The simplified method using the DiOANA® filter could be completed with accuracy comparable to the JIS K 0311 under the nature of flue gas and the conditions of sampling as follows: Moisture content in flue gas, ~ 41 %; averaged observed concentration of CO, ~ 670 vol ppm; gas flow rate and volume, ~ 73 ℓ-wet/min and 7.1 m<sup>3</sup><sub>N</sub>; volume of CO, ~ 1800 mℓ; temperature in the site of the DiOANA® filter, 110 ± 10 .

Further improvements in the extraction and cleanup processes enabled the overall time to be reduced to less than a half of that required by the JIS K 0311. Using this simplified method extremely reduces risk of cross contamination and allows an analyst of unripe technology to easily make the pretreatment of the flue gas samples.

**Key words:** DiOANA® filter, PCDDs, PCDFs, Coplanar PCBs, Sampling of flue gas

### 1. はじめに

地球規模の環境汚染物質の 1 つであるダイオキシン類の非意図的発生源としては、廃棄物焼却炉が

最も重要である<sup>1)</sup>。このため各国とも、廃棄物焼却炉の排ガスに対してダイオキシン類濃度の規制を課しており、測定のための公定法を定めている。ヨー

ロッパにおいては標準化委員会 (CEN) が EN 1948-1, -2, -3<sup>2)</sup> として, アメリカ合衆国においては環境保護局 (EPA) が Method 23<sup>3)</sup> として, 日本においては日本工業標準調査会が JIS K 0311<sup>4)</sup> として定めている。これらに定められた排ガスの採取装置を比較すると, 基本的にはほぼ共通した部分から成っていることが分かる。ばいじん, すなわち粒子に吸着したダイオキシン類を捕集するためのフィルタ, 吸引されたガスを冷却するための機構 (凝縮器, インピンジャ, 希釈空気等) および気相中のダイオキシン類を捕集するための液相吸収液および / または固相吸着剤である<sup>5-15)</sup>。加藤と浦野<sup>16)</sup> により JIS K 0311 に例示された採取装置をより単純化した採取装置が提案されているが, 本質的には上記と同様な方式である。

これらにおいて, 液相吸収液としては主にジエチレングリコールが, 固相吸着剤としてはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体 (XAD-2 等) やポリウレタンフォームが使用されている。これらの固相吸着剤はダイオキシン類に対して疎水的な結合能力しか持たない。従って気相中のダイオキシン類の捕集効率を高めるためには, 吸引されたガスを冷却して吸着温度を低く保つ必要がある。廃棄物焼却炉の排ガス中には多量の水分が含まれているため, 多量の熱エネルギーを奪う必要がある。このため, 冷却装置はどうしても大掛かりにならざるを得ず, 採取装置に使用される器具類が多くなる。ガラス器具類が多くなると, 以下のような問題点が出てくる。1) 接続部分が多くなるため, 吸引中に漏れの可能性が高くなる。2) 準備, 抽出, 洗浄操作に長時間を要し, 使用される有機溶媒量も多くなる。3) 試料ガスの接触面積が広くなるため二次汚染の危険性が高くなり, プランクの低減に多大な労力を要する。4) 操作, 輸送中に破損する危険性が高くなり, 損失の可能性が高くなる。

一方 JIS K 0311 においては, 例示された採取装

置と同等の性能を持つ装置であればそれを使用してもよいと記述され, その装置が備えるべき条件として以下の 5 点を挙げている。1) 測定点の排ガス流速に対して相対誤差 -5 ~ +10 % の範囲内で等速吸引による採取が可能であること。2) ダイオキシン類について十分な捕集率があること。3) ダイオキシン類の二次生成, 分解などの起こり得る可能性がないこと。4) 試料採取後から抽出操作を行うまでの操作において, ダイオキシン類の損失がないこと。5) 採取装置のダストなどによる汚染および試料採取中に現場の大気の混入がないこと。

筆者らは冷却機構が不要で, 気相中のダイオキシン類を高温で捕集し, かつ容易に抽出回収できる固相吸着剤の検討を進めてきた。その結果, 比較的高温でもダイオキシン類を吸着する能力のあるアルミナと活性炭を組み合わせたアルミナ - 炭素複合吸着剤 (製品名: ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタ) を開発した。ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタについて, 排ガス中のダイオキシン類を採取するための条件として捕集部の温度について検討した。また, 吸着性能に影響を及ぼすと考えられる捕集部の通過流量, 試料ガスの採取量, 排ガス中の水分量および平均実測 CO 濃度の観点から捕集率を検討した。さらに, JIS K 0311 に例示された採取装置と併行測定を行って結果を比較した。これらの結果を基に, JIS K 0311 に定められた排ガス採取装置が備えるべき 5 条件について, ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタの適合性について評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬等

アセトン, ジクロロメタン, トルエンおよびヘキサンは残留農薬用または PCB 試験用のものを用いた。デカン環境測定用のものを用いた。硫酸は精密分析用のものを用いた。ジエチレングリコール, 塩酸, 硝酸銀, 水酸化カリウムおよび硫酸ナトリウムは特級

を用いた。上記の試薬は和光純薬工業株式会社製を用いた。XAD-2 の同等品として、AMBERLITE<sup>®</sup> XAD 1180 (Rohm and Haas Co.) を使用した。カラムクロマトグラフ用充填材として、シリカゲル 60 (球状, 0.063 ~ 0.210 mm, カラムクロマトグラフィ用, 関東化学株式会社), ENVI-Carb (Carbopack B, 120/400 mesh, Sigma-Aldrich Co.), 酸化アルミニウム 90 活性型塩基性 (活性度, 0.063 ~ 0.200 mm, カラムクロマトグラフィ用, Merck KGaA) を用いた。円筒ろ紙は No.88RH (シリカ繊維製, 25 o.d. × 90, 東洋濾紙株式会社) を使用した。

サンプリングスパイク, クリーンアップスパイク, シリンジスパイクとして, また相対感度係数 (RRF) を求めるために用いた native および <sup>13</sup>C<sub>12</sub> でラベル化されたダイオキシン類の標準溶液は Wellington Laboratories Inc. 製を用いた。サンプリングスパイクとして <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4-TeCDD を用いた。クリーンアップスパイクとして <sup>13</sup>C<sub>12</sub> でラベル化された PCDD と PCDF の 2,3,7,8-位塩素置換異性体 17 種と, コプラナ PCB の異性体 12 種を用いた。シリンジスパイクとして <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4-TeCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,9-HxCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,8,9-HpCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,2',3,4,4',5'-HxCB

(IUPAC #138) を用いた。

## 2.2 装置等

排ガス試料の採取装置として, JIS K 0311 に例示されている採取管部, フィルタ捕集部, 液体捕集部および吸着捕集部からなる採取装置と, ダイオアナ<sup>®</sup> フィルタを用いた採取装置を使用した (Fig. 1)。ダイオアナ<sup>®</sup> フィルタは, ヘキサン溶液のサンプリングスパイクを内側に添加し, 溶媒を穏やかに揮散させてから専用のホルダに装着し, フィルタ捕集部の直後に接続した。ダイオアナ<sup>®</sup> フィルタ通過直後の吸引ガスの温度をモニタしながら, PID (比例, 積分, 微分) 制御機能付の温度調節器を用いて, ダイオアナ<sup>®</sup> フィルタホルダに装着したパイプ用マントルヒータによって, 排ガスの吸引中にダイオアナ<sup>®</sup> フィルタが設定温度に維持されるようにした。排ガス中の O<sub>2</sub> および CO 濃度をポータブルガス分析計 PG-230 (株式会社堀場製作所) により連続測定した。

TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs および 1,2,3,7,8,9-HxCDF を除く HxCDFs の測定用キャピラリーカラムとして, SP-2331 (0.25 mm i.d. × 60 m, 0.25 μm, Sigma-Aldrich Co.) を使用した。

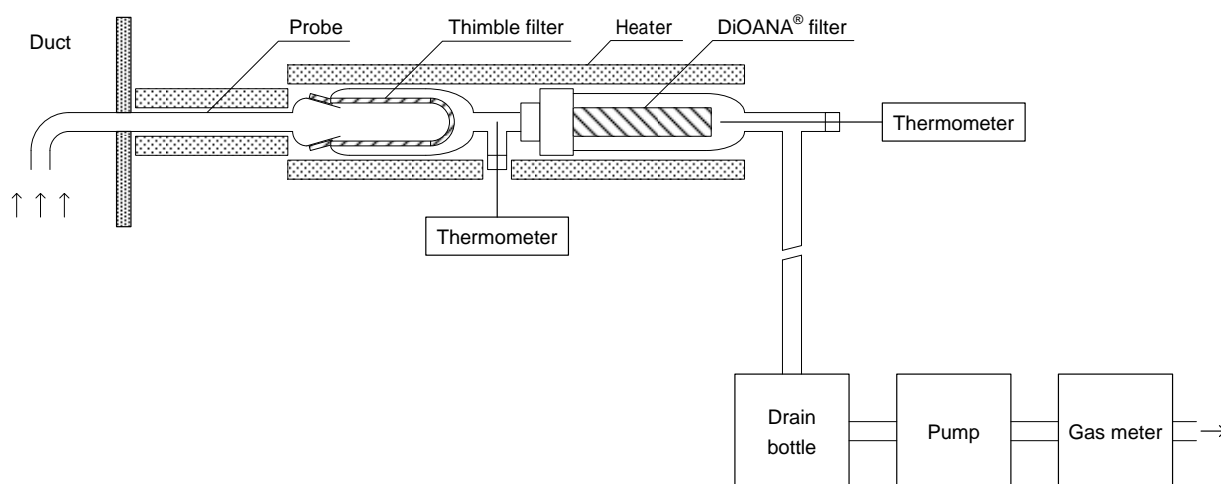


Fig. 1 Sampling train using DiOANA<sup>®</sup> filter

1,2,3,7,8,9-HxCDF, HpCDDs, OCDD, HpCDFs, OCDF は SPB-50 (0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 μm, Sigma-Aldrich Co.) を用いて測定した。コプラナ PCBs は DB-5ms (0.25 mm i.d. × 60 m, 0.25 μm, Agilent Technologies Inc.) を用いて測定した。高分解能ガスクロマトグラフ - 高分解能質量分析計 (HRGC-HRMS) は JMS-SX102A, JMS-700 および JMS-700D (日本電子株式会社) を用いた。

### 2.3 分析方法

JIS K 0311 に例示された採取装置を用いて採取された排ガスは、JIS K 0311 に示された方法に従って抽出し、トルエン溶液として定容した。ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタはそのままトルエンで 16 時間ソックスレー抽出を行い、採取管部およびフィルタ捕集部の抽出液と合わせて定容した。

精製ならびに測定は JIS K 0311 に準拠して行った。定容液から一部を分取し、クリーンアップスパイクを添加後、デカンに転溶した。転溶液を多層シリカゲルカラム (硝酸銀シリカゲル, 硫酸シリカゲル, 水酸化カリウムシリカゲル) に添加し、ヘキサンで溶出した。溶出液をカートリッジカラムに充填した ENVI-Carb に添加し、25 vol%ジクロロメタン / ヘキサンで洗浄した後、逆向きにしてトルエンを流して溶出させ、*non-ortho* コプラナ PCBs/PCDDs/PCDFs 画分を得た。上記の 25 vol%ジクロロメタン / ヘキサン洗浄液を濃縮してヘキサン溶液とし、アルミナカラムに添加した。これをヘキサンで洗浄後、5 vol%ジクロロメタン / ヘキサンで溶出させ、*mono-ortho* コプラナ PCBs 画分を得た。各画分を濃縮し、シリンジスパイクを添加後、デカンに転溶して一定量にしたものを GC/MS 測定溶液とした。

GC/MS 測定溶液は HRGC-HRMS により、パーフルオロケロセンを用いたロックマス方式による SIM 法で測定した。HRGC-HRMS による測定条件を Table

1 に示す。ダイオキシン類を保持時間およびイオン強度比で同定し、精製前に添加したクリーンアップスパイクを内標準物質として、RRF による内標準法により定量した。

### 2.4 評価方法

ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタによる採取条件を確認するため、捕集部の温度を 40 ~ 120 に設定し、同一の測定孔から同時に排ガス試料を採取して、それぞれについて上記の方法によりダイオキシン類を分析し比較を行った。

捕集率を確認するため、ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタによる採取装置の後段に JIS K 0311 に例示されている液体捕集部および吸着捕集部からなる捕集装置を接続し、様々な排ガス試料を採取した。ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタによる捕集部の温度は 110 ± 10 に保持した。採取管からダイオアナ<sup>®</sup>フィルタまでの部分の抽出液を合わせて、抽出液 1 とした。後段に接続した捕集装置の抽出液を抽出液 2 とした。抽出液 1 と 2 から一定量ずつ分取し、クリーンアップスパイクを加えてダイオキシン類を分析した結果を“全体”とした。また、抽出液 2 から一定量分取し、クリーンアップスパイクを加えてダイオキシン類を分析した結果を“後段”とした。捕集率 (%) は、(全体 - 後段) / 全体 × 100 として評価を行った。

従来法との比較を行うとともに、二次生成や分解ならびに損失の有無を確認するため、JIS K 0311 に例示された採取装置とダイオアナ<sup>®</sup>フィルタによる採取装置により、様々な排ガス試料について同一の測定孔から同時に採取を行った。ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタによる捕集部の温度は 110 ± 10 に保持した。それぞれについて上記の方法によりダイオキシン類を分析した。併行測定を行った場合の従来法に対する偏差 (%) は、(ダイオアナ法 - 従来法) / 従来法 × 100 として評価を行った。

なお、ダイオキシン類対策特別措置法において特定施設とされている廃棄物焼却施設以外の特定施設からの排出ガスについても検討した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 捕集部の温度

ダイオアナ®フィルタによる捕集部の温度を変化させたときのダイオキシン類の濃度を Fig. 2 に示す。捕

Table 1 Measurement conditions of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs by HRGC/HRMS

HRGC Conditions		
TeCDDs, TeCDFs, PeCDDs, PeCDFs, HxCDDs, HxCDFs		
Column	SP-2331 (0.25 mm i.d. × 60 m, 0.20 μm)	
Oven Temp.	150 °C, 1 min – 20 °C/min → 210 °C – 2 °C/min → 255 °C	
Carrier Gas	He: 258 kPa (35 cm/s, 1.7 mℓ/min), Constant flow	
Inlet Temp.	250 °C	
Injection Mode	Splitless (1 min)	
1,2,3,7,8,9-HxCDF, HpCDDs, HpCDFs, OCDD, OCDF		
Column	SPB-50 (0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 μm)	
Oven Temp.	170 °C, 1 min – 20 °C/min → 230 °C – 3 °C/min → 290 °C	
Carrier Gas	He: 100 kPa (38 cm/s, 1.0 mℓ/min), Constant flow	
Inlet Temp.	250 °C	
Injection Mode	Splitless (1 min)	
Coplanar PCBs		
Column	DB-5ms (0.25 mm i.d. × 60 m, 0.25 μm)	
Oven Temp.	150 °C, 1 min – 5 °C/min → 290 °C	
Carrier Gas	He: 258 kPa (35 cm/s, 1.7 mℓ/min), Constant flow	
Inlet Temp.	250 °C	
Injection Mode	Splitless (1 min)	
HRMS Conditions		
Ionization Current	800 μA (JMS-SX102A), 500 μA (JMS-700, JMS-700D)	
Ionization Voltage	70 V (JMS-SX102A), 38 V (JMS-700, JMS-700D)	
Source Temp.	270 °C	
Accel. Voltage	10 kV	
Resolution	> 10000	
Monitor Ions	Native	Labeled
TeCDDs	319.8965, 321.8937	331.9368, 333.9339
PeCDDs	355.8547, 353.8576	367.8949, 365.8978
HxCDDs	389.8157, 391.8128	401.8559, 403.8530
HpCDDs	423.7767, 425.7738	435.8169, 437.8140
OCDD	457.7377, 459.7348	469.7779, 471.7750
TeCDFs	303.9016, 305.8987	315.9419, 317.9389
PeCDFs	339.8598, 341.8568	351.9000, 353.8970
HxCDFs	373.8208, 375.8179	385.8610, 387.8581
HpCDFs	407.7818, 409.7789	419.8220, 421.8191
OCDF	441.7428, 443.7399	453.7830, 455.7801
TeCBs	289.9224, 291.9194	301.9626, 303.9597
PeCBs	325.8804, 327.8775	337.9207, 339.9178
HxCBs	359.8415, 361.8385	371.8817, 373.8788
HpCBs	393.8025, 395.7995	405.8428, 407.8398

集部の温度を 80 ~ 120 に設定した場合は、ダイオキシン類濃度にほとんど差はみられなかったものの、40 に保持した場合は明らかにダイオキシン類濃度が低かった。これはダイオキシン類が分解したのではなく、採取時にわずかに着色した水がダイオアナ®フィルタのホルダ内に溜まった状態になっていたことから、温度が低くなって排ガス中の水分が凝縮し、凝縮水によってダイオアナ®フィルタの吸着部位の活性が低下したため、もしくは、凝縮水にダイオキシン類が分散した状態になり、ダイオアナ®フィルタとの接触効率が低下したためと考えられる。したがって、ダイオアナ®フィルタによる捕集率は、120 以下で水分が凝縮しない温度に保持しながら採取を行う必要のあることがわかった。

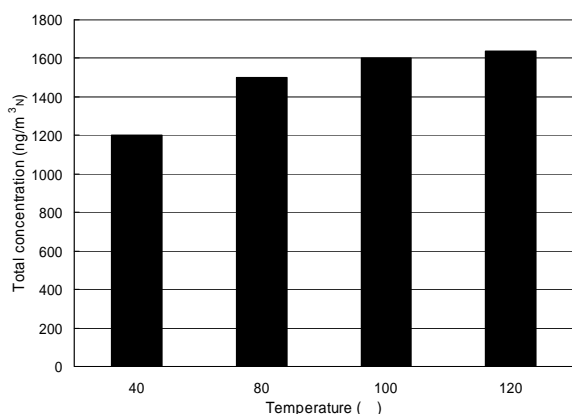


Fig. 2 Effect of temperature in DiOANA® filter on PCDDs, PCDFs and Co-PCBs concentrations

### 3.2 等速吸引

ダイオアナ®フィルタを用いた採取装置の採取管部およびフィルタ捕集部は、JIS K 0311 に例示されたものをそのまま用いている。また、ダイオアナ®フィルタの初期圧力損失は、30 l/min の吸引条件において 2 kPa 以下であったことから、従来の吸引ポンプならびにガスメータを用いて、等速吸引による試料ガ

スの採取が可能であるといえる。

### 3.3 捕集率

ダイオアナ®フィルタによる捕集率に影響を及ぼすと考えられる通過流量、採取量、平均実測 CO 濃度、通過 CO 量、水分量および毒性当量とダイオキシン類の捕集率との関係を Fig. 3 に示す。通過流量は、 $110 \pm 10$  に保持されたダイオアナ®フィルタを通過する排ガス中の水分を含んだ湿りの流量である。採取量は、標準状態における採取された乾きのガス量である。通過 CO 量は標準状態におけるダイオアナ®フィルタを通過した CO の総量である。ここで通過流量は、吸着材の性能に関するパラメータの一つである空間速度で表される吸着速度として、また採取量、通過 CO 量および毒性当量は吸着容量の一つの目安として、排ガス中の水分量、平均実測 CO 濃度および通過 CO 量は吸着力に影響を及ぼす要因として捉えることができる。ダイオキシン類のダイオアナ®フィルタへの吸着に影響を及ぼす物質は、いわゆるタール成分等の有機物であると考えられるため、本来であれば全炭化水素 (THC) 濃度等を測定すべきである。しかしながら、排ガス中の THC 濃度が高い場合は不完全燃焼による CO 濃度も高いと考えられるため、ここでは実際の採取現場で一般的にダイオキシン類と同時に測定されることが多い CO 濃度を指標とした。

コプラナ PCBs において、捕集率が 97%程度とわずかに悪くなる試料があったものの、通過流量、採取量、水分量、平均実測 CO 濃度および通過 CO 量とダイオキシン類の捕集率の関係を見ると、これらが高くなるにつれてダイオキシン類の捕集率が低下するといった傾向は認められなかった。このことは、これらの要因において検討された範囲を超えても捕集が可能であることを示唆するものと考えられる。PCDDs, PCDFs および総濃度についてはほぼ 99%以上の捕

集率であり、毒性当量については 99.9 %以上の捕集率であった。また、サンプリングスパイクの回収率は 81 ~ 103 %であった。

以上の結果から、測定を行った採取および排ガスの条件において、ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタを用いた採取装置は十分な捕集率があるといえる。

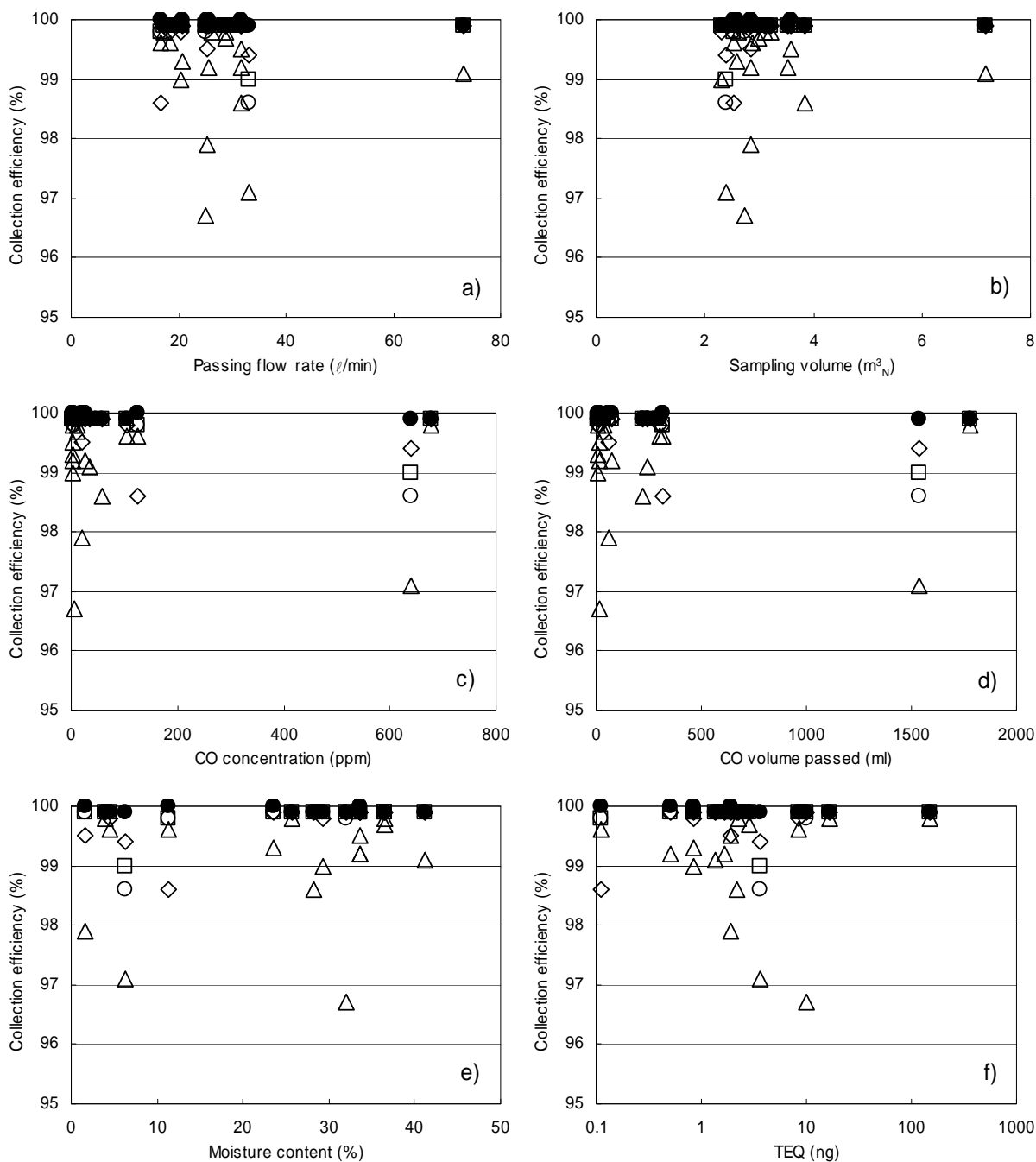


Fig. 3 Collection efficiency of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs using DiOANA<sup>®</sup> filter, from points of view of a) wet flow rate through DiOANA<sup>®</sup> filter, b) sampling dry volume (normal), c) average CO concentration, d) CO volume passed DiOANA<sup>®</sup> filter, e) moisture content, and f) TEQ

○ : PCDDs; △ : PCDFs; ◇ : Co-PCBs; □ : Total; ● : TEQ

### 3.4 二次生成, 分解, 損失

通過流量, 採取量, 平均実測 CO 濃度, 通過 CO 量, 水分量および毒性当量とダイオキシン類の従来

法に対する偏差との関係を Fig. 4 に示す.

PCDDs およびコプラナ PCBs において, 平均実測 CO 濃度が高くなるにつれて偏差がマイナス側へ偏

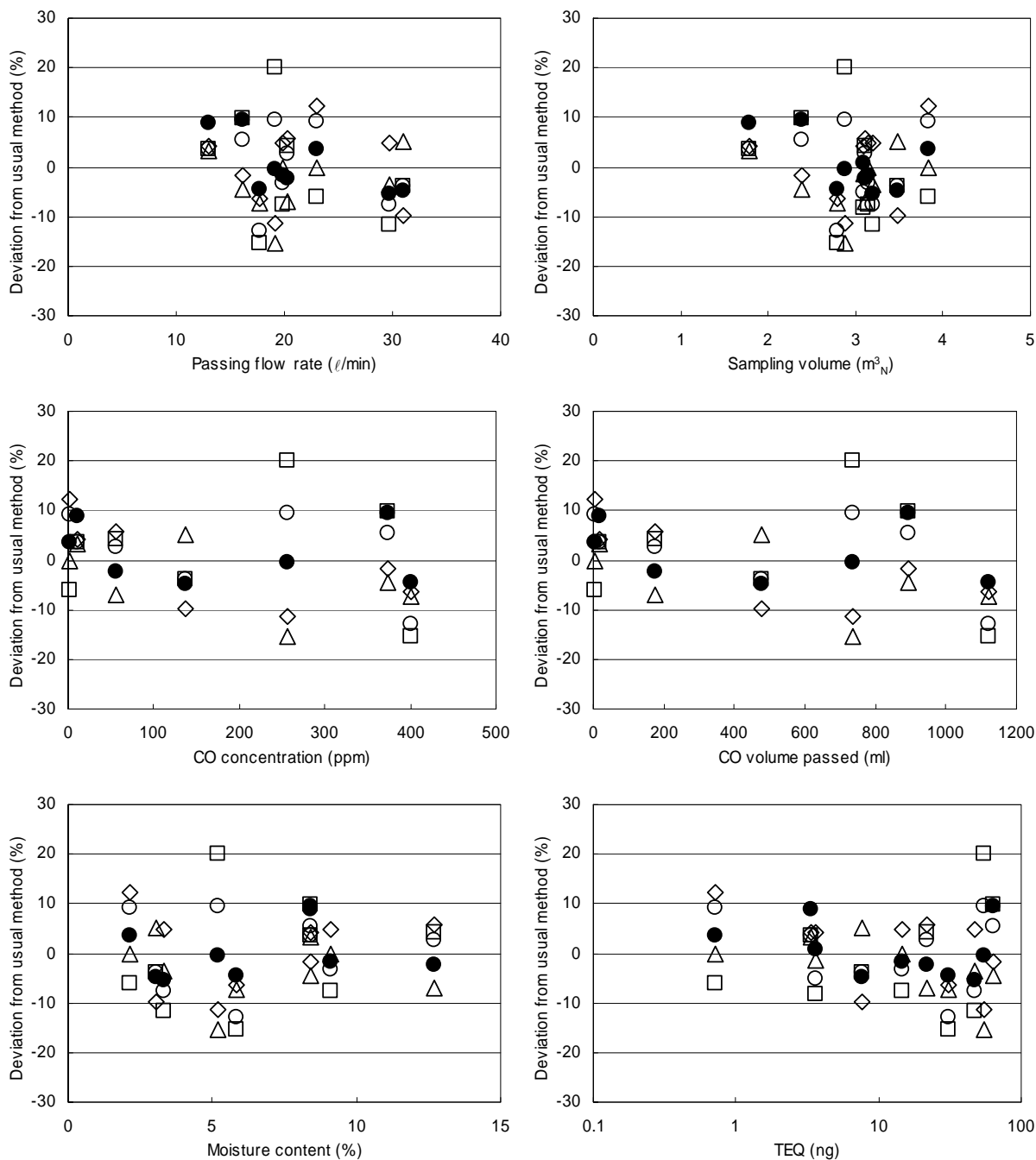


Fig. 4 Deviation of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs concentration using DiOANA<sup>®</sup> filter from usual method, from points of view of a) wet flow rate through DiOANA<sup>®</sup> filter, b) sampling dry volume (normal), c) average CO concentration, d) CO volume passed DiOANA<sup>®</sup> filter, e) moisture content, and f) TEQ  
 ● : PCDDs; ○ : PCDFs; ■ : Co-PCBs; □ : Total; △ : TEQ



る傾向がわずかながら認められるが、前項においてこれらの捕集率が平均実測 CO 濃度が高くなるにつれて低下するといった傾向は認められなかったため、これは何らかの系統的な原因によるものではないと

考えられる。他の項目と各条件においては、値が高くなるにつれて偏差がどちらかに偏るといった傾向は認められなかった。

併行測定を二重測定として捉えると、JIS K 0311

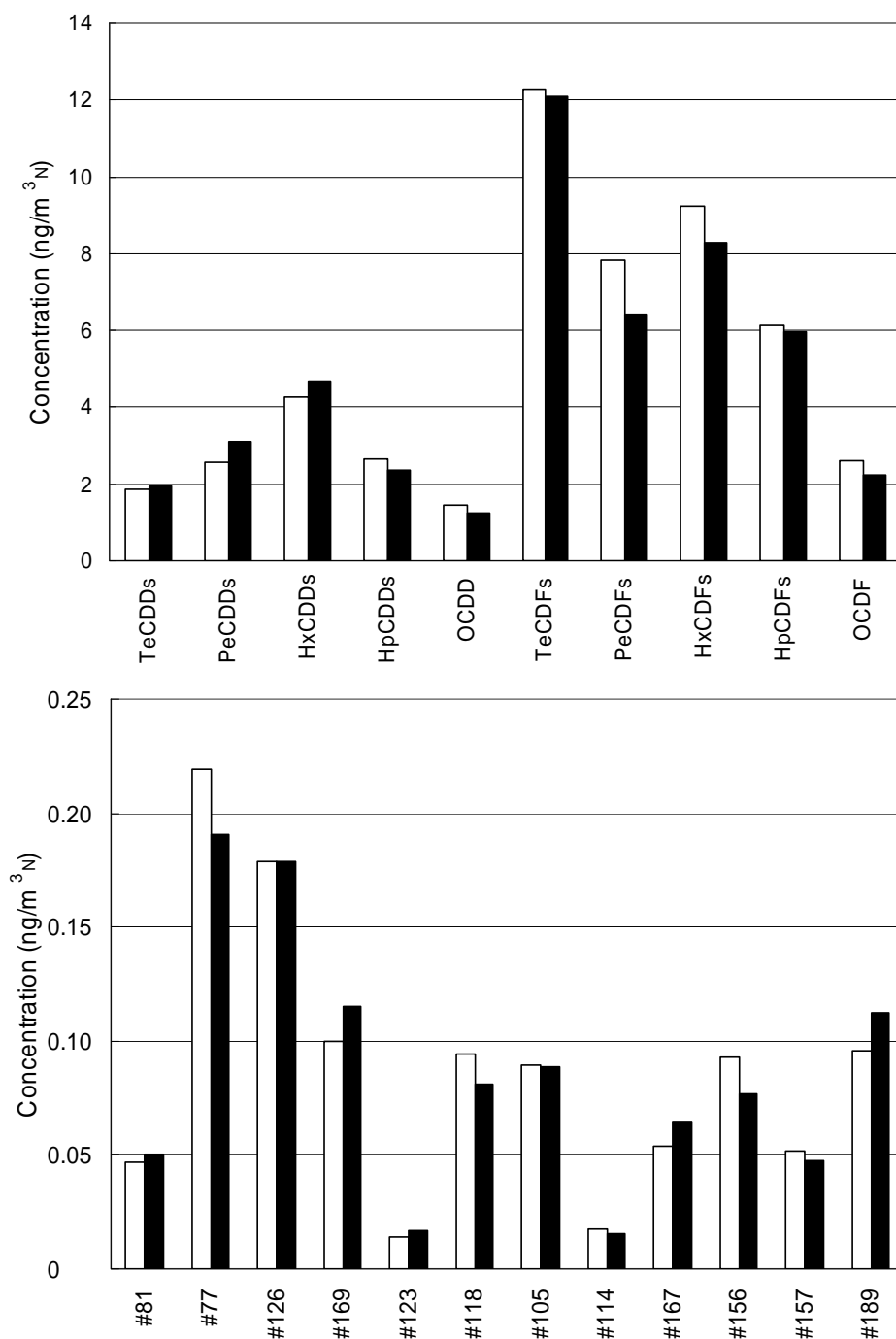


Fig. 5 Concentration of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in flue gas sampled by usual method ( ) and DiOANA<sup>®</sup> filter ( )

に規定された二重測定による妥当性の判断基準である平均値の $\pm 30\%$ 以内とは、一方に対する偏差で表すと $-46\sim +85\%$ の範囲となる。すなわち一方を100とした場合、他方が54とすると平均値は77になり、100と54は77に対して $\pm 30\%$ 以内である。また他方が185とすると平均値は142.5になり、100と185は142.5に対して $\pm 30\%$ 以内となる。測定された結果は、全ての異性体個別を含めて、いずれにおいてもこの範囲内であり、二重測定としてJIS K 0311の基準を満足していた。

従来法とダイオアナ法によるダイオキシン類の同族/異性体濃度の一例を Fig. 5 に示すが、二次生成や分解といった組成の変化は認められなかった。

以上のように、従来法との併行測定において濃度や組成の変化は認められず、従来法と同等の結果であったことから、ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタを用いた採取において二次生成や分解などは起こっておらず、採取後の損失も起こっていないといえる。

### 3.5 汚染、混入

ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタの専用ホルダは、捕集前の試料ガスとは直接接触しにくい2箇所をバイトン製のOリングによってシールを行っている。したがって、採取前に漏れ試験を行うことによって、ダストなどによる汚染や採取現場の大気への混入などが無い状態で採取を行うことができた。

### 3.6 廃棄物焼却施設以外の特定施設

廃棄物焼却施設以外の特定施設として、焼結炉、垂鉛回収施設およびアルミ溶融施設の排ガスについても検討を行った。結果を Table 2 に示す。いずれも十分に高い捕集率、もしくは十分に低い従来法との偏差であり、ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタは廃棄物焼却施設以外の特定施設の排ガスにも適用可能であることが分かった。また、焼結炉排ガス中の平均実測 CO

濃度は5000 ppmを超えており、これらの施設における平均実測 CO 濃度を廃棄物焼却施設における指標値と同じに扱うことはできないと考えられる。

### 3.7 ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタの有効性

ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタを用いた排ガス試料の採取装置は、従来法と比較して器具の数が少なく、試料ガスの接触面積が極めて小さい。したがって、洗浄、準備、抽出といった作業が従来法の半分以下の時間で可能であった。加えて、高塩素化ダイオキシン類や#77, #118のコプラナPCBのように、従来法ではブランクの低減に多大な労力を必要としていた化合物が、操作ブランク試験において常に検出下限レベルで安定していた。すなわち、精度管理の観点からもダイオアナ<sup>®</sup>フィルタは有効であると考えられる。

採取現場においても、器具が少ないため組立作業が簡便で、短時間で可能であるとともに、接続部分が少ないため、漏れが起こることもなかった。

従来法との併行測定試験において、ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタを用いた採取装置で採取した排ガス試料の抽出液は、従来法のものと比較して明らかに着色の程度が低い試料が多かった。これは、硫黄化合物やいわゆるタール成分など、ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタの素材であるアルミナに強く吸着する物質が、トルエンによって抽出されないためであると考えられる。このことは、精製カラム、ひいてはGC/MSへの負荷の低減にも寄与するものと考えられる。

## 4. まとめ

ダイオアナ<sup>®</sup>フィルタを用いた採取装置は、JIS K 0311に規定された排ガス採取装置が備えるべき5条件を満足しており、例示された液体捕集部および吸着捕集部と同等の捕集性能を有していることが分かった。現在までに確認されたダイオアナ<sup>®</sup>フィルタの適用範囲および採取条件は以下のとおりである。

水分量: ~ 41 %

平均実測 CO 濃度: ~ 670 ppm (廃棄物焼却施設)

捕集部通過流量: ~ 73 ℓ/min (湿り流量, 120 )

通過 CO 量: ~ 1800 ml (標準状態)

採取量: ~ 7.1 m<sup>3</sup> (乾きガス量, 標準状態)

捕集部温度: 120 以下で水分が凝縮しない温度

Table 2 Validity of DiOANA<sup>®</sup> filter for sampling of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in the flue from special facilities gas except for waste incinerator

	Efficiency (%)		Deviation (%)	
	Zinc recovery	Sintering furnace		
		Aluminum alloy		
1,3,6,8-TeCDD	99.9	100	96.3	2.1
1,3,7,9-TeCDD	99.9	100	100	-16.8
2,3,7,8-TeCDD	100	100	100	-
1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	-9.6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	-10.0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	-6.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	-0.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	99.9	99.0	100	8.9
OCDD	99.6	98.7	91.7	-10.7
2,3,7,8-TeCDF	100	100	100	15.8
1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	-10.7
2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	100	11.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	-16.3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	-17.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	5.4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	100	100	-3.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	16.3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	-3.7
OCDF	100	100	100	-8.0
3,4,4',5'-TeCB (#81)	100	100	100	-5.4
3,3',4,4'-TeCB (#77)	99.9	100	99.6	-7.6
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	100	100	100	10.7
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	100	100	100	-2.9
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	100	98.4	93.5	16.5
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	99.7	98.0	94.2	-8.7
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	99.8	99.1	97.8	19.8
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	100	100	98.2	-10.7
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	100	100	100	-11.5
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	100	100	100	4.4
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	100	100	100	16.2
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	100	100	100	-13.8
PCDDs	99.9	99.7	99.3	12.1
PCDFs	99.9	100	100	-6.1
Co-PCBs	99.9	99.5	97.9	-0.1
PCDDs + PCDFs + Co-PCBs	99.9	99.9	99.6	9.1
TEQ	99.9	99.9	99.9	3.5

ダイオアナ®フィルタを用いて排ガスを採取する際、捕集部の温度が低くて排ガス中の水分が凝縮した状態になると、吸着力が低下することが確認された。したがって、こういった状態を最小限にするためには、ダイオアナ®フィルタより前の部分を採取前に温めておく必要がある。これは、採取開始前にヒータとホルダの間に熱電対を差し込み、ヒータをつけて 100 ~ 120 になっていることを確認しておき、採取開始後は、通過直後の排ガス温度を測定しながら加熱の程度を調整する。この際、PID 制御機能付きの温度調節器を使用し、設定温度を 110 程度にしておくといよい。

ダイオアナ®フィルタを用いて採取を行うことで、準備、採取、抽出、洗浄といった操作時間が半分以下となり、迅速化および簡便化が図れるのみならず、従来法で特に問題であった二次汚染の危険性を極めて低減できると考えられる。

## 謝辞

試料採取にご協力いただいた、株式会社アサヒテックノリサーチ殿に謝意を表します。

## 要約

排ガス中ダイオキシン類捕集用のダイオアナ®フィルタについて、JIS K 0311 に規定されている、試料ガス採取装置が備えていなければならない 5 つの条件に対する適合性を検証した。その結果、5 つの条件を満足しており、JIS K 0311 に例示された液体捕集部および吸着捕集部の組合せと同等の捕集性能を有していることが確認された。一方、捕集部の温度が低くて排ガス中の水分が凝縮した状態になると、吸着力が低下することが確認された。現在までに確認されている適用範囲は、排ガスの性状として水分量は 41 %まで、廃棄物焼却施設において平均実測 CO 濃度は 670 ppm までの範囲である。また採取条

件として、捕集部通過流量は 73 ℓ/min(120 における湿り流量)まで、通過 CO 量は 1800 ml(標準状態)まで、採取量は 7.1 m<sup>3</sup>(標準状態における乾きガス量)までの条件である。ダイオアナ®フィルタを使用することで、準備、採取、抽出、洗浄といった操作の迅速化、簡便化が図れるのみならず、二次汚染の危険性を極めて低減できる。

## 参考文献

- 1) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室, 水環境部企画課:「ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー)」(2003)
- 2) European Committee for Standardization: “EN 1948, Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs. Part 1.Sampling, Part 2.Extraction and clean-up, Part 3.Identification and quantification” (1996)
- 3) U.S. Environmental Protection Agency: “Method 23, Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Municipal Waste Combustors.” (1995)
- 4) 日本工業標準調査会:「JIS K 0311, 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法」, 日本規格協会, 東京(1999)
- 5) Hagenmaier, H.: Comparative study for validated sampling of PCDDs and PCDFs in stack gas., *PB Reports*, 4C-15-36 (1992)
- 6) Marklund, S., Fångmark, I. and Rappe, C.: A new method for sampling halogenated dioxins and related compounds in flue gases., *PB Reports*, 367-371 (1992)
- 7) Takeshita, R., Akimoto, Y. and Nito, S.: Effective sampling system for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in flue gas from municipal solid incinerators., *Environ. Sci. Technol.*, **29**,

- 1186-1194 (1995)
- 8) Maisel, B.E., Davis, L.C. and Wood, M.: Application of an “ultra-clean” technique for the measurement of trace dioxin/furan levels in source emissions., *Proc. Int. Conf. Inciner. Therm. Treat. Technol.* pp355-360, (1997)
- 9) Asada, S.: Improvement of sampling and analytical methods for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in environmental samples and its quantitative evaluation., *Toxicol. Environ. Chem.*, **59**, 261-277 (1997)
- 10) Bröker, G., Oehme, M., Bollmacher, H., Coleman, P., Fraisse, D., de Jong, A., Knoche, M., Lütze, K. and Marklund, S.: Standardisation of dioxin measurement procedures for incinerator waste gases according to the European Standard EN 1948., *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, **58**, 141-147 (1998)
- 11) Ludwig, T., Rieger, F. and Jager, J.: Development of a continuous measurement system for the determination of PCDD/PCDF in stack gases of waste incinerators and thermal processes., *Proc. 15th Int. Conf. Solid Waste Technol. Manage.*, Part 2. pp773-780, (1999)
- 12) 小野治雄, 山田修一, 橋場常雄, 畑澤智, 山本実: 排ガス中のダイオキシン類採取方法に係る共同研究 < 実験計画及び実験施設の日間変動 >, pp786-788, 第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集(2001)
- 13) 桑原岳人, 山田修一, 橋場常雄, 畑澤智, 山本実: 排ガス中のダイオキシン類採取方法に係る共同研究 < JIS 法におけるフィルター部温度に関する検討 >, pp789-791, 第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集(2001)
- 14) 内村泰造, 山田修一, 橋場常雄, 畑澤智, 山本実: 排ガス中のダイオキシン類採取方法に係る共同研究 < 採取装置の材質等による測定精度への影響 >, pp792-794, 第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集(2001)
- 15) 祐川英基, 山田修一, 橋場常雄, 畑澤智, 山本実: 排ガス中のダイオキシン類採取方法に係る共同研究 < JIS 法と EU 法の比較 >, pp795-797, 第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集(2001)
- 16) 加藤みか, 浦野紘平: 排ガス中ダイオキシン類の効率的なサンプリング方法, 廃棄物学会論文誌別冊, **11**, 155-163 (2000)

(注) ダイオアナフィルタは弊社の登録商標です。

	グリーンテクノロジーを創成する
	三浦環境科学研究所
	愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430
	TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351
	三浦工業株式会社 <a href="http://www.miuraz.co.jp">http://www.miuraz.co.jp</a>